

Всеукраїнська учнівська олімпіада з хімії
Одеса – 2009

Експериментальний тур

**Завдання підготовлені викладачами хімічного факультету
Одеського національного університету імені І.І. Мечникова**

8 клас

Визначення і виділення речовин із сумішей

Мета роботи: розпізнавання речовин, які задані для якісного або кількісного визначення, і виділення окремих компонентів із запропонованої суміші.

Завдання 1

Є три зразки металів, схожих на вигляд (світлі, сріблясті). Це метали I, II і III групи. Необхідно визначити, які це метали шляхом взаємодії їх з розчинами кислот (соляною та азотною) та розчином гідроксиду натрію. Проведіть відповідні хімічні реакції і представте отримані результати у вигляді таблиці 1, де знаком «+» позначте випадки, коли відбувається розчинення металу, а знаком «-», коли метал не реагує із вказаним реагентом.

Таблиця 1

Зразки ▶ ▼ Реагенти	Метал I	Метал II	Метал III
Соляна (хлоридна) кислота			
Азотна (нітратна) кислота	р	р	к
Розчин лугу			

к – концентрована; р - розведена

Дайте відповіді на такі контрольні питання:

Контрольні питання

1. Які елементи Періодичної системи відносяться до металів? Як змінюються металеві властивості простих речовин по періоду та групі?
2. Що характеризує ряд активності металів?
K, Ba, Ca, Mg, Be, Al, Mn, Zn, Cr, Fe, Co, Ni, Sn, Pb, H, Cu, Hg, Ag, Au
3. Опишіть рівняннями реакцій хімічні властивості металів, тобто з якими класами простих і складних речовин взаємодіють метали.

Проведення експерименту

1. Візьміть 3 пробірки із зразком металу I і додайте в першу – 2 мл (до першої відмітки на пробірці) розчину соляної кислоти, в другу – 2 мл розчину азотної кислоти, а в третю – 4 мл розчину гідроксиду натрію (цю пробірку прогріти протягом 10 сек.) По закінченню кількох хвилин відзначте в таблиці 1, де пройшла реакція, а в чому метал I не розчинився.
2. Виконайте аналогічні реакції із зразками металів II та III. Заздалегідь поверхню шматочків обох металів почистіть наждачним папером. Пробірки, до яких додали луг, підігрійте протягом 10 сек.
3. Напишіть всі можливі рівняння реакцій для металів I, II, III заздалегідь пояснивши, чому і де пройшла реакція, а чому і де - ні.
4. Візьміть пробірки з металами, які розчинилися в азотній кислоті, додайте 25% -ний розчин аміаку до другої мітки і перемішайте скляною паличкою. Потім додайте (до наступної мітки на пробірці) 20% розчин гідроксиду натрію. У разі утворення осаду розчиніть його додаванням кількох крапель розчину аміаку. Отриманий розчин розбавте водою до наступної мітки на пробірці, розмішайте і додайте розчин відновника. Ретельно розмішайте і помістіть пробірки у стакан з гарячою водою на 5-7 хв. Про наявність в розчині якого металу свідчить поява на стінках однієї з пробірок «дзеркального» нальоту?
5. Ідентифікуйте метали.

Me I -	Me II -	Me III -
--------	---------	----------

Завдання 2

У воді розчинили суміш хлориду та йодиду калію. До отриманого розчину додали надлишок розчину нітрату срібла, одержавши при цьому після фільтрування та промивання визначену масу осаду 1.

Потім на осад 1 подіяли надлишком аміачної води. Частина осаду 1 розчинилася, а частина - ні. Частину осаду 1, що не розчинилася, (назвемо її осад 2) відфільтрували, промили, висушили і зважили. До фільтрату додали

розчин азотної кислоти, внаслідок чого випав білий осад, який промили гарячою водою, перенесли у чистий стакан і додали до нього розчин пероксиду водню та лугу. Після перемішування протягом 10-15 хвилин випадає чорний осад (осад 3), який відфільтрували, промили, висушили і зважили.

Напишіть усі можливі рівняння реакцій. По масі осаду 2 і осаду 3 розрахуйте масову частку хлориду та йодиду калію у суміші. Для написання деяких рівнянь реакцій скористайтеся теоретичними відомостями до роботи.

Проведення експерименту

1. Суміш солей хлориду та йодиду калію, що знаходяться в бюксі, розчиніть у 15 мл дистильованої води. Для цього відміряйте мірним циліндром 15 мл води і частиною цієї води розчиніть зразок у бюксі, перемішайте скляною паличкою та вилийте суміш, що розчинилася, у стакан на 150 мл. Водою, що залишилася, обполощіть бюкс і вилийте в той самий стакан.
2. Відміряйте циліндром 20 мл 10%-ного розчину нітрату срібла та додайте в стакан з розчином суміші. Спостерігайте утворення осаду лимонного кольору (осад 1). Дайте осаду відстоятися 3-5 хвилин. Відберіть з прозорого розчину над осадом 1-2 мл, помістіть у пробірку і перевірте повноту осадження, додавши 1-2 мл розчину нітрату срібла. Розчин у пробірці повинен лишитися прозорим.
3. У стакан з осадом 1 додайте 15 мл 25%-ного розчину аміаку і перемішуйте вміст стакану 5-7 хвилин. Спостерігайте розчинення частини осаду.
4. Приготуйте паперовий фільтр та відфільтруйте вміст стакану. Щоб цілком перенести вміст склянки на фільтр, кілька разів (3-4 рази) необхідно обмити стінки стакану теплою дистильованою водою і пропустити крізь фільтр. Поки відбувається фільтрування, зважте годинне скло на технічних вагах і запишіть його масу.
5. Фільтр з осадом 2 перенесіть на фільтрувальний папір і промокніть до одержання щільного осаду, який шпателем перенесіть на зважене годинне скло.
6. Годинне скло з осадом помістіть у сушильну шафу на 30 хвилин при температурі 100°C . Після цього часу вийміть з сушильної шафи скло з осадом, охолодіть в екзикаторі і зважте. Запишіть масу чистого осаду 2.
7. До фільтрату додайте 30 мл 25%-ного розчину азотної кислоти і спостерігайте утворення білого осаду. Відфільтруйте білий осад на воронці Бюхнера, промийте його гарячою водою та перенесіть осад у порцелянову чашку. Оскільки подальша реакція протікає бурно, перенесіть вологий осад з чашки в стакан, до якого додайте порціями 10 мл 3%-ного розчину пероксиду водню та порціями 3-4 мл 10%-ного розчину гідроксиду натрію. Спостерігайте утворення чорного осаду (осад

- 3). Перемішуйте вміст стакану 5 хвилин скляною паличкою. У чорному осаді не повинно бути білих укралень.
8. Зважте паперовий фільтр для воронки Бюхнера, запишіть його масу та профільтруйте на ньому розчин з чорним осадом (осад 3). Фільтр з осадом помістіть до сушильної шафи на 20 хвилин при температурі 100°C. Остудіть висушений осад в екзикаторі і зважте. Запишіть масу чистого осаду 3.
9. За масами осаду 2 і осаду 3 розрахуйте масу хлориду калію та йодиду калію. Визначте їхню масову частку в суміші.

Теоретичні відомості до завдання 2

Комплексними, або координаційними сполуками (К.С.) називаються сполуки, у вузлах кристалічних ґраток яких знаходяться комплексні іони, здатні до самостійного існування в розчинах.

К.С. складається з внутрішньої сфери (або комплексного іона) і зовнішньої сфери. Комплексний іон складається з комплексоутворювача (як правило, іон металу) і лігандів (координованих навколо комплексоутворювача частинок – нейтральних молекул чи заряджених кислотних залишків).

Як правило, число лігандів (або координаційне число (К.ч.) комплексоутворювача) вдвічі більше ступеня його окиснення.

К.ч. $\text{Me}^{+1} = 2$; К.ч. $\text{Me}^{+2} = 4$; К.ч. $\text{Me}^{+3} = 6$.

Наприклад: $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]\text{SO}_4$ $[\text{Cu}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ SO_4^{2-}
комплексний зовнішня
іон сфера
(або внутрішня
сфера)

Cu^{2+} - комплексоутворювач

$4\text{H}_2\text{O}$ – ліганди

К.ч. $\text{Cu}^{2+} = 4$

Одним з методів переведення нерозчинних сполук у розчинні є комплексоутворення:



Комплексні аміакати стійкі лише у лужному середовищі, а при додаванні кислоти вони руйнуються з утворенням вихідної малорозчинної сполуки.

ТИТРИМЕТРИЧНЕ ВИЗНАЧЕННЯ СКЛАДУ РОЗЧИНУ ТА ОБЧИСЛЕННЯ ЙОГО pH

Мета роботи: визначити кількісний склад розчину, який містить гідроксид амонію та амонію хлорид, методами кислотно-основного та осаджувального титрування; обчислити pH цього розчину.

Завдання роботи:

1. Дати відповіді на контрольні питання.
2. Визначити молярну концентрацію еквіваленту амоній гідроксиду методом кислотно-основного титрування;
3. Визначити молярну концентрацію еквіваленту амоній хлориду методом аргентометричного титрування;
4. Обчислити pH отриманого розчину та пояснити його властивості

Завдання № 1

Теоретична частина

Довідкові дані

Індикатори	Метилловий оранжевий	Метилловий червоний	Фенолфталеїн
Інтервал pH переходу забарвлення	3,1 – 4,4	4,2 – 6,2	8,2 -10

Речовина	Константа дисоціації	pK _b
NH ₄ OH	K _b = 1,76 x 10 ⁻⁵	4,76

Контрольні питання до завдання №1:

1. Звідки походять назви: титриметричний метод, титрування, титрант? В чому полягає суть методу?
2. Чим відрізняється точка стехіометричності (еквівалентності) від кінцевої точки титрування?
3. Які розчини відносяться до розчинів точної, а які до розчинів приблизної концентрації? Який посуд треба використовувати для вимірювання їх об'єму?
4. Складіть рівняння реакції до практичної частини. Розрахуйте pH в точці стехіометричності (на прикладі 0,1М розчину). Обґрунтуйте вибір кислотно-основного індикатору.

Практична частина: Визначити методом кислотно-основного титрування молярну концентрацію еквіваленту амоній гідроксиду.

Реактиви та посуд: розчин HCl 0,0500 моль/л; дистильована вода, фенолфталеїн, метиловий оранжевий, метиловий червоний, піпетка Мора, бюретка, конічна колба, скляна лійка.

Підготовка до роботи: Чисту бюретку заповніть титрованим розчином HCl.

Хід аналізу: У конічну колбу відміряють піпеткою Мора 10 мл розчину, який досліджують, додають 2-3 краплі фенолфталеїну. Титрують 0,0500 моль/л розчином HCl до обезбарвлення розчину. До цього ж розчину додають 2-3 краплини обраного індикатора і титрують до зміни забарвлення з жовтого на рожеве. Відмічають об'єм титранту V(HCl). Титрують тричі. Результати заносять у таблицю. Обчислюють вміст амонію гідроксиду в моль/л.

Таблиця 1

Результати кислотно-основного титрування

Обраний індикатор _____

Титрування	V аліквоти, мл	V(HCl), мл	V(HCl) середнє, мл	C(NH ₄ OH), моль/л
1				
2				
3				

Завдання № 2

Теоретична частина

Довідкові дані

Речовина	Добуток розчинності	Речовина	Добуток розчинності
AgCl	ДР = $1,78 \times 10^{-10}$	Ag ₂ CrO ₄	ДР = 1×10^{-12}

Контрольні питання до завдання №2:

1. На чому базується метод осаджувального титрування? Що таке „добуток розчинності”? Як за допомогою ДР визначити можливість утворення осаду?
2. Обґрунтуйте можливість використання K₂CrO₄ в якості індикатора при визначенні хлоридів титруванням розчином AgNO₃. Який осад випаде першим: AgCl чи Ag₂CrO₄? Доведіть це розрахунками. Вважайте концентрації розчинів NaCl та AgNO₃ 0,1 моль/л; K₂CrO₄ 0,01 моль/л. Наведіть хімічні рівняння.

Практична частина: Визначити методом осаджувального титрування (методом Мора) молярну концентрацію еквіваленту амоній хлориду.

Реактиви та посуд: титрований розчин AgNO_3 , моль/л (концентрація вказана на пляшці); дистильована вода, розчин K_2CrO_4 5%, розчин HNO_3 0,04 моль/л, піпетка Мора, бюретка, конічна колба, скляна лійка, пробірка з поділками.

Підготовка до роботи: Ретельно помийте бюретку, яка використовувалась для завдання №1, і заповніть її розчином AgNO_3 .

Хід аналізу: У конічну колбу відміряють піпеткою Мора 10 мл розчину, який досліджують, додають 5 мл розведеного розчину HNO_3 та 2 краплини індикатору K_2CrO_4 . Повільно титрують розчином AgNO_3 при енергійному перемішуванні до зміни забарвлення розчину з осадом з жовтого на цегляно-червоний при додаванні однієї краплі титранту. Відмічають об'єм $V(\text{AgNO}_3)$. Титрують тричі. Результати заносять у таблицю. Обчислюють вміст амонію хлориду в моль/л.

Таблиця 2

Результати осаджувального титрування

Титрування	Валіквоти	$V(\text{AgNO}_3)$,мл	$V(\text{AgNO}_3)$ середнє, мл	$C(\text{NH}_4\text{Cl})$,моль/л
1				
2				
3				

Завдання № 3

- Охарактеризуйте розчин задачі, який містить NH_4OH та NH_4Cl . Які властивості він має?
- Вкажіть рН розчину, який надано для аналізу. Підтвердить це розрахунками, використавши дані експерименту.

Теоретичні відомості

- Назви „титриметричний метод”, титрування, титрант походять від засобу визначення концентрації розчинів, який має назву „титр”. Титр – це маса речовини в одному мл розчину.
$$\rho = \frac{C \cdot V \cdot M}{1000} \text{ г/мл.}$$

Суть методу полягає в вимірюванні об'ємів розчинів речовин, які прореагували. Для цього треба встановити точку стехіометричності (еквівалентності), тобто момент закінчення реакції

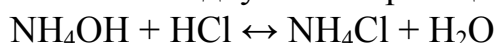
2. Точка стехіометричності (еквівалентності) – це момент закінчення реакції. В цей момент кількість еквівалентів речовини, що визначається, дорівнює кількості еквівалентів титранту. Кінцева точка титрування – це момент, коли індикатор змінює колір при додаванні однієї зайвої краплини титранту. При правильному виборі індикатору ці точки повинні співпадати.
3. До розчинів точної концентрації відносяться розчини, концентрація яких встановлена з точністю до чотирьох значущих цифр. Це - молярна концентрація, молярна концентрація еквіваленту (або нормальна) та титр.

Для вимірювання об'ємів таких розчинів необхідно мати точний посуд: бюретку, мірну піпетку; мірну колбу.

До розчинів приблизної концентрації належать розчини з відомою масовою долею (%), розчини з певним відношенням мас чи об'ємів речовини та розчинника (1:1,

1: 4 тощо). Для них використовують циліндри, мензурки, мірні стакани.

4. При титруванні водного розчину гідроксиду амонію хлоридною кислотою відбувається реакція:



Продуктом реакції є сіль, яка гідролізує. рН її розчину обчислюють за формулою:

$$pH = 7 - \frac{1}{2} \lg K_{\text{ні}} - \frac{1}{2} \lg C_{\text{ні}}; \quad pH = 5,12, \text{ що відповідає інтервалу рН}$$

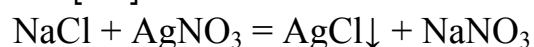
переходу забарвлення індикатору метиловому червоному.

5. Метод осаджувального титрування базується на утворенні осадів. Найчастіше, як титрант, використовують розчин AgNO_3 . Можливість утворення осадів характеризує „добуток розчинності”. Він дорівнює добутку концентрацій іонів, які утворюють осад. Якщо $[A]^n \cdot [B]^m \geq \text{ДД}(A_n B_m)$, то осад випаде; якщо навпаки – не випаде.

2. Цегляно-червоний осад Ag_2CrO_4 , який утворює індикатор K_2CrO_4 , повинен випадати після того, як закінчиться реакція утворення AgCl . Тобто осад AgCl повинен випасти першим.. Для того, щоб це довести, треба обчислити концентрацію Ag^+ , при якій будуть утворюватись осад AgCl та Ag_2CrO_4 .

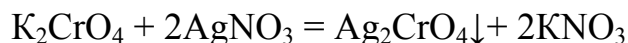
AgCl випаде в осад при концентрації:

$$[\text{Ag}^+] = \frac{\text{ДД}(\text{AgCl})}{[\text{Cl}^-]} = \frac{1,78 \cdot 10^{-10}}{0,1} = 1,78 \cdot 10^{-9} \text{ моль/л;}$$



Ag_2CrO_4 випаде в осад при концентрації:

$$[Ag^+] = \sqrt{\frac{\ddot{A}D(Ag_2CrO_4)}{[CrO_4^-]}} = \sqrt{\frac{1 \cdot 10^{-12}}{0,01}} = 1 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л;}$$



Концентрація розчину за даними титрування розраховується на підставі закону еквівалентів: $C_1V_1 = C_2V_2$, де С – молярна концентрація еквіваленту

Для визначення середнього значення V(HCl) розбіжність вимірювань (ΔV) не повинна перевищувати 0,2мл;

Розчин, який містить NH_4OH та NH_4Cl , є буферним розчином. Буферний розчин зберігає постійне значення рН при додаванні невеликих кількостей кислот та луг.

рН розчину, який надано для аналізу, дорівнює ≈ 9 , про це свідчить малиновий колір індикатору фенолфталеїну.

10 клас

Вивчення кінетики реакції окиснення йодид-іонів іонами Ферума (III)

Мета роботи: визначити загальний порядок і розрахувати константу швидкості реакції $2Fe^{3+} + 2I^- = 2Fe^{2+} + I_2$.

Завдання:

1. Визначити початкові швидкості реакції при різних початкових концентраціях іонів I^- і сталій концентрації іонів Fe^{3+} .
2. Розрахувати концентраційний порядок реакції за реагентом I^- .
3. Визначити загальний порядок реакції, якщо відомо, що концентраційний порядок реакції за реагентом Fe^{3+} дорівнює 1.
4. Розрахувати константу швидкості реакції.

Контрольні питання:

1. Дайте визначення швидкості хімічної реакції. Поясніть, чи є тотожними поняття «швидкість хімічної реакції» та «швидкість хімічної реакції за речовиною». Відповідь обґрунтуйте.
2. Що називають молекулярністю і порядком реакції? Чи можуть ці величини бути позитивними, негативними, цілими, дробовими? Чи може молекулярність бути: а) меншою або більшою, ніж порядок реакції; б) дорівнювати порядку реакції?
3. Який порядок реакції називають концентраційним? Який порядок реакції називають часовим? Чому потрібно розрізняти концентраційний та часовий порядок реакції? Як графічно визначити концентраційний та часовий порядок реакції?

4. Чому в запропонованій роботі можна використовувати йодометричне титрування? Напишіть рівняння хімічної реакції, яка при цьому відбувається.
5. Чому досліди в запропонованій роботі проводять у присутності певної кількості HNO_3 і KNO_3 ?

ПОРЯДОК ВИКОНАННЯ РОБОТИ

Завдання 1. Визначення початкових швидкостей реакції при різних початкових концентраціях іонів I^- і сталій концентрації іонів Fe^{3+} .

Для визначення початкових швидкостей реакції при різних початкових концентраціях йодид-іонів і сталій концентрації іонів Fe^{3+} проведіть 4 досліди.

1) Для кожного з чотирьох дослідів в колбу об'ємом 200-250 мл налейте розчини у співвідношеннях, що наведені в табл.1

У колбу з розчинами додайте 5 крапель 1 % розчину крохмалю і влийте 20 мл 0,0500 M розчину $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, вміст колби ретельно перемішайте, колбу закрийте пробкою. Увімкніть секундомір, прийнявши час вливання розчину $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ в колбу за початок реакції.

Таблиця 1

Розчин	Об'єм розчину, мл			
	дослід 1	дослід 2	дослід 3	дослід 4
0,0100 M KI	15	20	30	40
0,1000 M HNO_3	10	10	10	10
0,1000 M KNO_3	32	30	27,5	25
H_2O	23	20	12,5	5

Через 2 хв після початку реакції реакційну суміш відтитруйте розчином $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ з молярною концентрацією еквівалента 0,0100 моль/л до зникнення синього забарвлення. Запишіть витрачений об'єм титранта у табл. 2.

Через наступні 2 хв знову додайте розчин $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ до зникнення синього забарвлення. Знову запишіть об'єм витраченого титранта у табл.2.

Для одного дослідів такі операції повторіть ще 4 рази (загальна кількість операцій титрування для одного дослідів дорівнює 6).

Таблиця 2

$C_0(Fe^{3+})=$				
Дослід	$C_0(I)$	t	$V(Na_2S_2O_3)$	$C(Fe^{2+})$
1				
2				
3				
4				

Використовуючи дані йодометричного титрування, проведіть розрахунок концентрації іонів Fe^{2+} . Результати внесіть до табл.2

2) Для визначення початкових швидкостей скористайтеся емпіричним рівнянням

$$\frac{1}{C} = \alpha + \beta \frac{1}{t},$$

де C – концентрація іонів Fe^{2+} в момент часу t ; α і β – сталі величини.

Величина β дорівнює величині, оберненій початковій швидкості реакції за іоном Fe^{2+} .

Розрахуйте величини $\frac{1}{C}$ і $\frac{1}{t}$ для кожного з чотирьох дослідів. Внесіть отримані значення до табл. 3.

Таблиця 3

Дослід 1		Дослід 2		Дослід 3		Дослід 4	
$\frac{1}{C}$	$\frac{1}{t}$	$\frac{1}{C}$	$\frac{1}{t}$	$\frac{1}{C}$	$\frac{1}{t}$	$\frac{1}{C}$	$\frac{1}{t}$

Побудуйте для кожного з чотирьох дослідів графіки залежності $\frac{1}{C} = f\left(\frac{1}{t}\right)$.

Визначте за графіками значення β і внесіть отримані результати до табл.4.

Таблиця 4

Дослід	1	2	3	4
C_0 (Г)				
β				
$\frac{1}{\beta}$				
r_0				

Розрахуйте початкову швидкість реакції за іоном Fe^{2+} $\left(\frac{1}{\beta}\right)$. За отриманими значеннями початкових швидкостей реакції за іоном Fe^{2+} визначте початкові швидкості реакції (r_0). Внесіть отримані результати до табл.4.

Завдання 2. Визначення концентраційного порядку реакції за реагентом Г.

Для виконання завдання побудуйте графік залежності $\ln r_0 = f(\ln C_0(\Gamma))$ і графічно визначте концентраційний порядок реакції за реагентом Г. Внесіть до табл.5 значення $\ln C_0(\Gamma)$ і $\ln r_0$.

Таблиця 5

Дослід	1	2	3	4
$\ln C_0(\Gamma)$				
$\ln r_0$				

Завдання 3. Визначення загального порядку реакції.

Завдання 4. Розрахунок константи швидкості реакції.

ТЕОРЕТИЧНІ ВІДОМОСТІ

Швидкість хімічної реакції визначається кількістю частинок (молекул, атомів та ін.), які реагують за одиницю часу в одиниці реакційного простору. У зв'язку з тим, що ця кількість еквівалентна зміні кількості речовини (вихідної або продукту), тоді можна записати

$$r = \pm \frac{dn}{Rdt},$$

де r – швидкість реакції; R – реакційний простір; $\frac{dn}{dt}$ – зміна кількості речовини за одиницю часу.

Для гомогенної реакції $R \equiv V$, тобто реакційний простір – це об'єм, а зміна кількості речовини розглядається в одиниці об'єму.

Для гетерогенної реакції $R \equiv S$, тобто реакційний простір – це поверхня, а зміна кількості речовини відноситься до одиниці поверхні.

Поняття «швидкість хімічної реакції» і «швидкість хімічної реакції за речовиною» не є тотожними. Розглянемо гомогенну реакцію $aA + bB = kK + pP$, що відбувається в закритій системі при сталому об'ємі. Для цієї реакції швидкості хімічної реакції за речовинами A, B, K, P відповідно дорівнюють

$$r(A) = -\frac{dC(A)}{dt}, \quad r(B) = -\frac{dC(B)}{dt}, \quad r(K) = \frac{dC(K)}{dt}, \quad r(P) = \frac{dC(P)}{dt},$$

де C – молярна концентрація відповідно речовин A, B, K, P .

Якщо стехіометричні коефіцієнти $a \neq b \neq k \neq p$, тоді

$$r(A) \neq r(B) \neq r(K) \neq r(P).$$

Швидкість хімічної реакції однакова для всіх речовин, що беруть участь в реакції, і дорівнює

$$r = -\frac{dC(A)}{adt} = -\frac{dC(B)}{bdt} = \frac{dC(K)}{kdt} = \frac{dC(P)}{pdt}.$$

Швидкість хімічної реакції завжди позитивна величина і має однакове значення для даної реакції незалежно від того, через зміну концентрації якого реагенту вона виражена.

Молекулярність – це число вихідних частинок, які беруть участь в елементарному акті хімічної реакції.

Показник степені при концентрації в кінетичному рівнянні називають порядком реакції за речовиною, а суму порядків за речовинами - загальним порядком реакції. Степені при концентраціях в кінетичному рівнянні визначають експериментально, тому що для більшості реакцій порядки реакції за речовиною не співпадають зі стехіометричними коефіцієнтами.

Молекулярність завжди позитивна величина і може дорівнювати 1, 2 або 3.

Порядок реакції може бути як позитивним, так і негативним, як цілим, так і дробовим, а також може дорівнювати 0.

Молекулярність може бути і меншою, і більшою (наприклад, для складних багатоступінчатих реакцій), ніж порядок хімічної реакції, а також може дорівнювати порядку хімічної реакції (для простих реакцій).

Концентраційним порядком називають порядок реакції, якщо його визначення відбувається за значеннями початкових швидкостей в умовах відсутності кінцевих або проміжних продуктів, які можуть впливати на швидкість реакції.

Часовим порядком реакції називають порядок реакції, якщо його визначення відбувається за значеннями швидкостей в різні моменти часу в умовах, коли присутні кінцеві або проміжні продукти реакції.

Різниця між концентраційним і часовим порядком реакції дозволяє визначити вплив на швидкість реакції її кінцевих або проміжних продуктів.

Визначити часовий і концентраційний порядок можна за методом Вант-Гоффа.

Йодометрія – метод титриметричного аналізу, заснований на визначенні кількості йоду, яка витрачається на окиснення відновників, або виділяється при взаємодії окисника з розчином калій йодиду. Основна реакція $I_2 + 2e \rightleftharpoons 2I^-$ оборотна. В залежності від умов вона може перебігати в прямому та зворотному напрямках. Іон Fe^{3+} - сильний окисник. Реакція $2Fe^{3+} + 2I^- = 2Fe^{2+} + I_2$ є основою йодометричного визначення Ферума. Робочий розчин $Na_2S_2O_3$ реагує з йодом відповідно рівнянню $Na_2S_2O_3 + I_2 = Na_2S_4O_6 + 2NaI$.

На швидкість реакції між іонами впливає іонна сила розчину. У зв'язку із цим у запропонованій роботі для підтримання сталої іонної сили розчину, а також для подавлення гідролізу іонів Fe^{3+} використовують певну кількість HNO_3 і KNO_3 .

11 клас

Розділ I

Синтез бета-нафтолоранжу

Реактиви: бета-нафтол (готова наважка), сульфанілова кислота (*n*-амінобензенсульфо кислота), натрій гідроксид (2М розчин), хлоридна кислота (4М розчин), натрій нітрит (10%-вий розчин, густина 1,05 г/см³), натрій хлорид (насичений розчин), дистильована вода, ацетон.

Матеріали: технічні терези з важками, хімічні стакани, мірні циліндри, водяна баня з холодною водою, скляна паличка, колба Бунзена, лійка Бюхнера, фільтрувальний папір, універсальний індикаторний папір, водоструминний насос, чашка Петрі, ганчірка.

Хід роботи:

1. Дотримуйтесь правил техніки безпеки при роботі з кислотами і лугами.
2. Уважно прочитайте завдання, методику виконання синтезу та обміркуйте порядок дій, щоб не витратити зайвого часу.

Типова методика синтезу бета-нафтолоранжу

У хімічному стакані **№1** готують розчин з 1,44 г бета-нафтолу і 10 мл 2М розчину NaOH, розчин охолоджують в бані з холодною водою.

В іншому хімічному стакані **№2** готують розчин з 2 г сульфанілової кислоти і 33 мл 2М розчину NaOH. Кислота розчиняється повільно, тому перемішують скляною паличкою до розчинення (~5-10 хвилин). Отриманий розчин повинен мати лужне середовище (проба індикаторним папером).

Стакан **№2** також охолоджують в бані з холодною водою. До лужного розчину **№2** додають 8 мл 10%-вого розчину натрій нітриту. Охолоджуючи розчин **№2**, обережно додають 20 мл 4М розчину хлоридної кислоти, постійно помішуючи. Після додавання всієї кислоти розчин **№2** повинен мати кисле середовище (проба індикаторним папером).

Після цього до розчину солі діазонію у склянці **№2**, не виймаючи її з бані з холодною водою, швидко додають розчин **№1** і добре перемішують, склянку охолоджують у водяній бані протягом 3-5 хв. Помаранчево-жовті кристали відфільтровують, промивають холодною водою, ацетоном і сушать.

Вихід дорівнює 1,6 г.

Бета-нафтолоранж – кристалічна речовина помаранчево-червоного кольору, кристалізується з ацетону у вигляді пластинок, розчинний в

хлороформі, ацетоні, мало розчинний в етері, спирті, воді. Температура плавлення 112°C.

3. Синтез виконуйте у наступному порядку:

В наданому для виконання роботи наборі реактивів знайдіть Вашу особисту наважку бета-нафтолу. Впишіть масу бета-нафтолу у протокол (**Завдання 1**, пункт а).

Завдання 1. Розрахуйте кількості речовин, маси вихідних сполук та об'єми розчинів реагентів, що знадобляться для роботи, пропорційно до наданої Вам наважки бета-нафтолу згідно з наведеною вище типовою методикою синтезу. Проведіть розрахунки з точністю до трьох значущих цифр (наприклад: 13,5 мл, 0,00815 моль, 5,75 г).

а) Маса наважки бета-нафтолу m (бета-нафтолу) = _____ (впишіть)

б) Кількість речовини бета-нафтолу v (бета-нафтолу) = _____ (розрахуйте)

в) Маса сульфанілової кислоти $m(\text{H}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H})$ = _____ (розрахуйте)

г) Кількість речовини сульфанілової кислоти $v(\text{H}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H})$ = _____ (розрахуйте)

д) Об'єм розчину натрій нітриту V (р-ну NaNO_2) = _____ (розрахуйте)

е) Кількість речовини натрій нітриту $v(\text{NaNO}_2)$ = _____ (розрахуйте)

У надлишку взяті _____

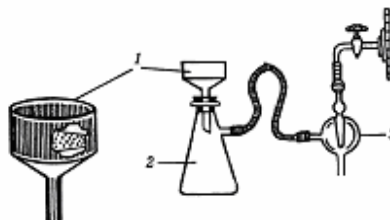
є) Об'єм 2М розчину NaOH для розчину **№1** V_1 (р-ну NaOH) = _____ (розрахуйте)

ж) Об'єм 2М розчину NaOH для розчину **№2** V_2 (р-ну NaOH) = _____ (розрахуйте)

з) Об'єм 4М розчину HCl V (р-ну HCl) = _____ (розрахуйте)

4. Проведіть синтез за методикою (пункт 2). Об'єм кожного розчину вимірюйте окремим циліндром.

5. Осад бета-нафтолоранжу відфільтруйте під вакуумом водоструминного насосу за допомогою лійки Бюхнера та колби Бунзена. Ця маніпуляція проводиться під керівництвом лаборанта. При необхідності очікування своєї черги на фільтрування продукту, працюйте далі над протоколом (див. **завдання 2** та далі).



Фільтрування під вакуумом:
 1 – лійка Бюхнера з паперовим фільтром,
 2 – колба Бунзена,
 3 – водострумний насос

6. Осад на фільтрі промийте холодною водою (2 рази по 5 мл), холодним ацетоном (2 рази по 5 мл).
7. Вийміть фільтр з осадом із лійки, покладіть на сухий папір. Сушіть продукт у сушильній шафі при температурі 50-60°C протягом 1-1,5 годин. Поки кристали сушаться, дайте відповіді на запитання **розділу II**, виконайте **другу частину** завдання.
8. Перенесіть (за допомогою шпателя) сухий продукт з фільтра на попередньо зважений складений човником папір, зважте продукт (точність зважування 0,01 г), здайте продукт лаборанту, отримайте його підпис.

$m_{\text{продукту}} =$ _____

Завдання 2. Напишіть рівняння реакцій, що відбувалися при приготуванні розчинів №1 та №2:

У стакані №2 при додаванні нітриту натрію і соляної кислоти відбувається діазотування. Напишіть рівняння цієї реакції.

Завдання 3. Напишіть загальну схему реакції та розрахуйте вихід бета-нафтолоранжу від теоретичного.

Розділ II

Дайте письмові відповіді на наступні запитання

1. Запропонуйте механізм проведеної реакції азосполучення.
2. Які перетворення відбуватимуться з *n*-діазонійбензенсульфонатом, якщо до розчину додати надлишок лугу? Напишіть схему реакції.
3. а) В якому середовищі (кислому, лужному або нейтральному) проходила проведена реакція азосполучення?
 б) Чому саме в цьому середовищі проводять азосполучення з бета-нафтолом?
 в) З якою метою продукт на фільтрі послідовно промивають водою та ацетоном?
4. Чи буде змінюватись колір бета-нафтолоранжу при додаванні надлишку HCl? Якщо так, напишіть рівняння відповідної реакції.

Розділ III

Якісне розпізнавання органічних речовин

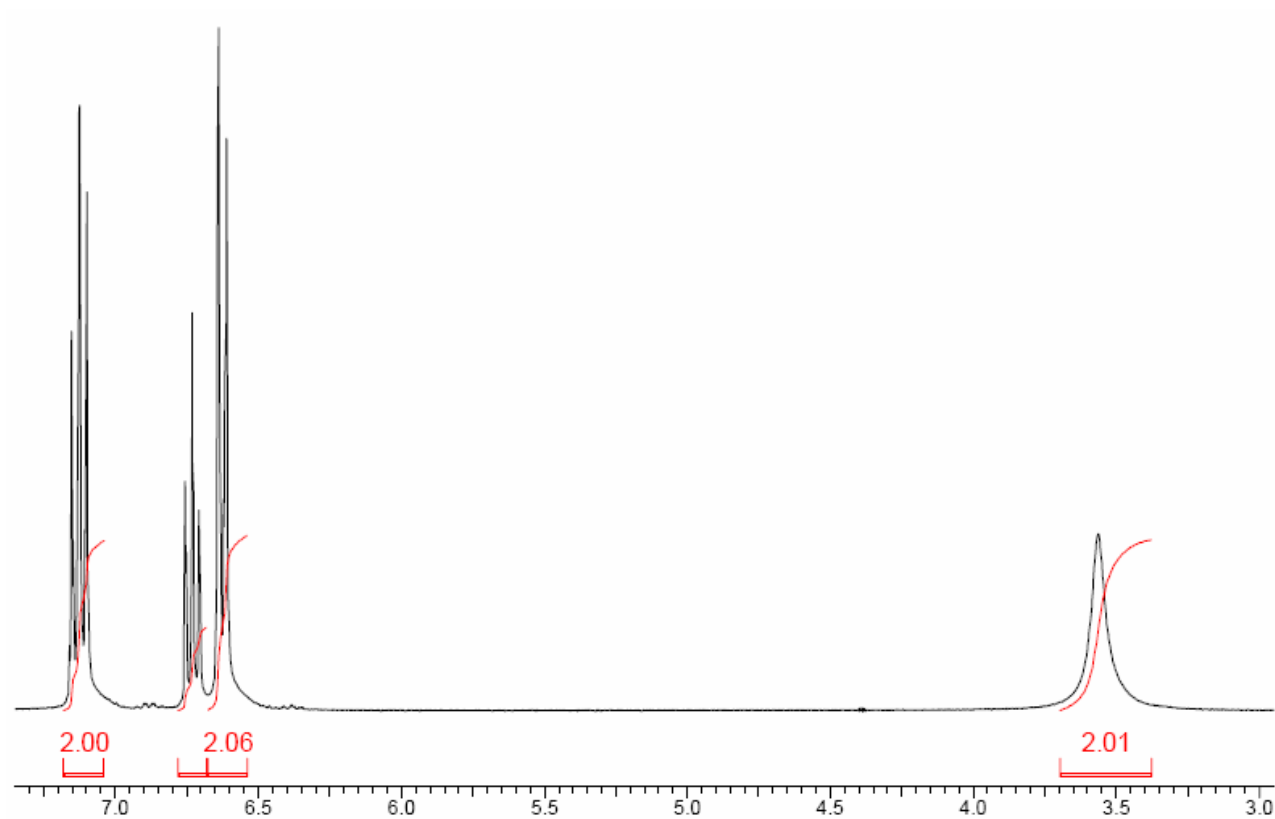
Реактиви та матеріали: 5 пронумерованих пробірок (в них у невідомому порядку містяться водні розчини таких речовин: **анілін**, **гідрохінон** (*para*-дигідроксибензен), **резорцин** (*meta*-дигідроксибензен), **бензойна кислота**, **саліцилова** (*ortho*-гідроксибензойна) **кислота**, водний розчин ферум(III) хлориду, бромна вода, штатив для пробірок, чисті пробірки (10 шт.), універсальний індикаторний папір.

Завдання 4

- Дотримуйтесь правил техніки безпеки при роботі в хімічній лабораторії.
- Визначте вміст кожної з 5 пронумерованих пробірок, користуючись знаннями хімічних властивостей наданих сполук, особливо їх якісних реакцій. **Увага! Ніяких інших реактивів, крім наданих, використовувати не дозволяється!**
- Серед наведених нижче ЯМР ¹H спектрів знайдіть ті, що відповідають чотирьом речовинам з пробірок №№1-5.

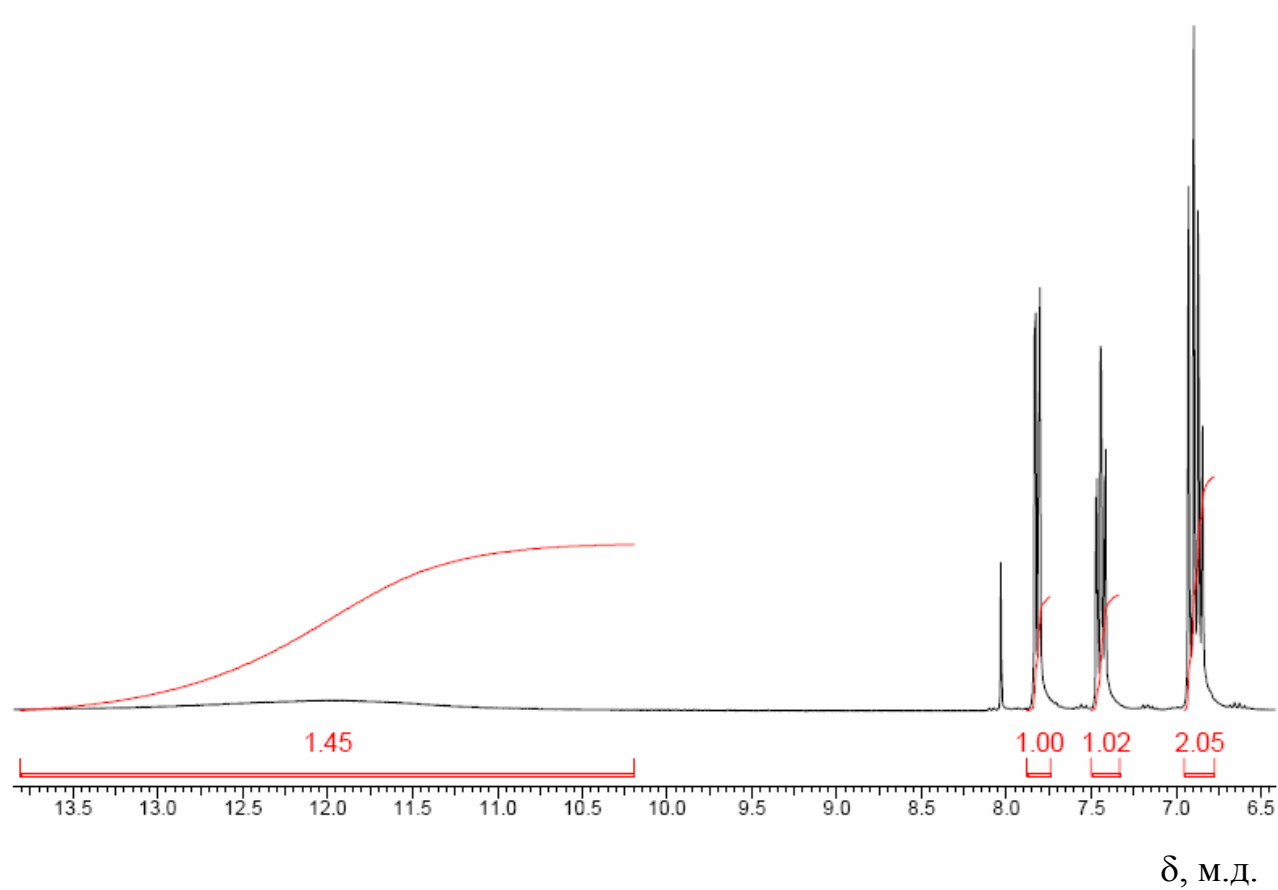
Увага! Спектроскопія ядерного магнітного резонансу (ЯМР) ґрунтується на взаємодії радіохвиль з речовиною, яка уміщується в магнітне поле. Протони, що входять до складу однієї молекули, але відрізняються за природою сусідніх груп, дають різні сигнали, положення яких в спектрі (хімічний зсув) визначається магнітним оточенням, яке обумовлене хімічною будовою.

Магнітно-еквівалентні протони дають сигнали з однаковим хімічним зсувом, тому інтенсивність сигналу пропорційна числу еквівалентних протонів. Розщеплення сигналу на кілька піків – мультиплетність сигналу (N) – залежить від наявності сусідніх протонів (n_c) і розраховується за формулою $N = n_c + 1$

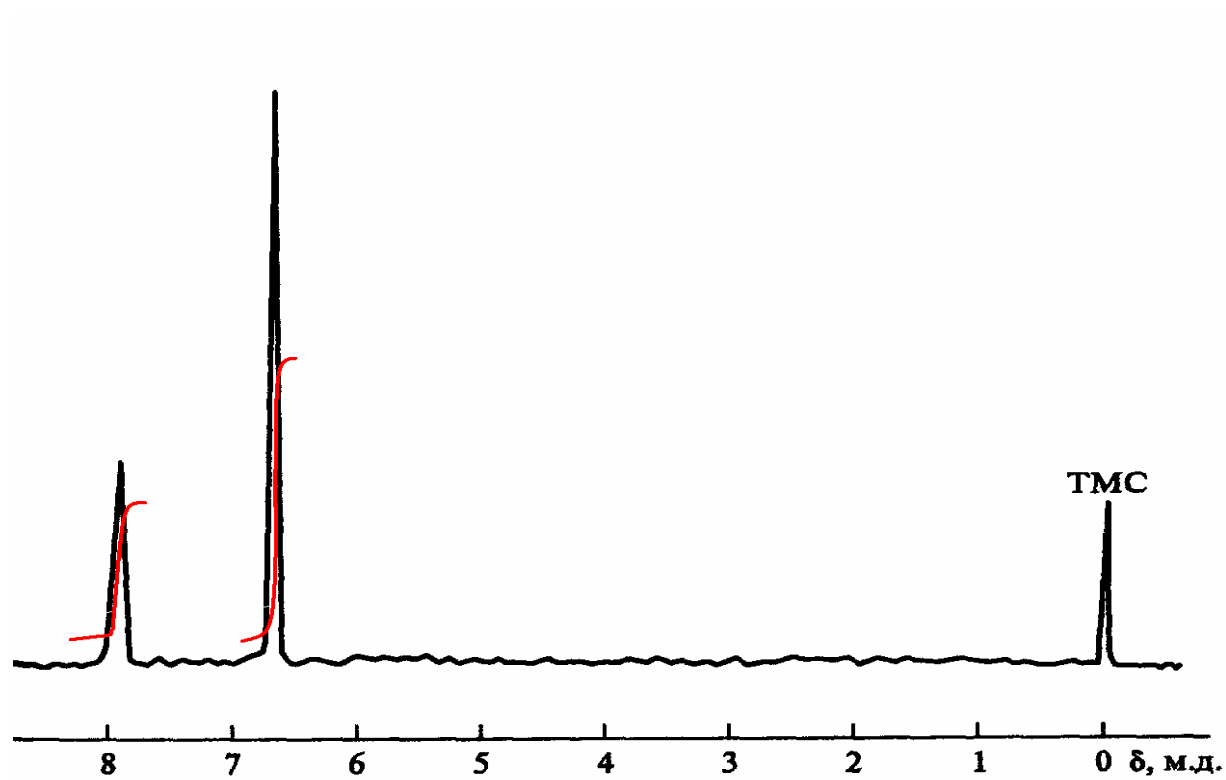


δ , м.д.

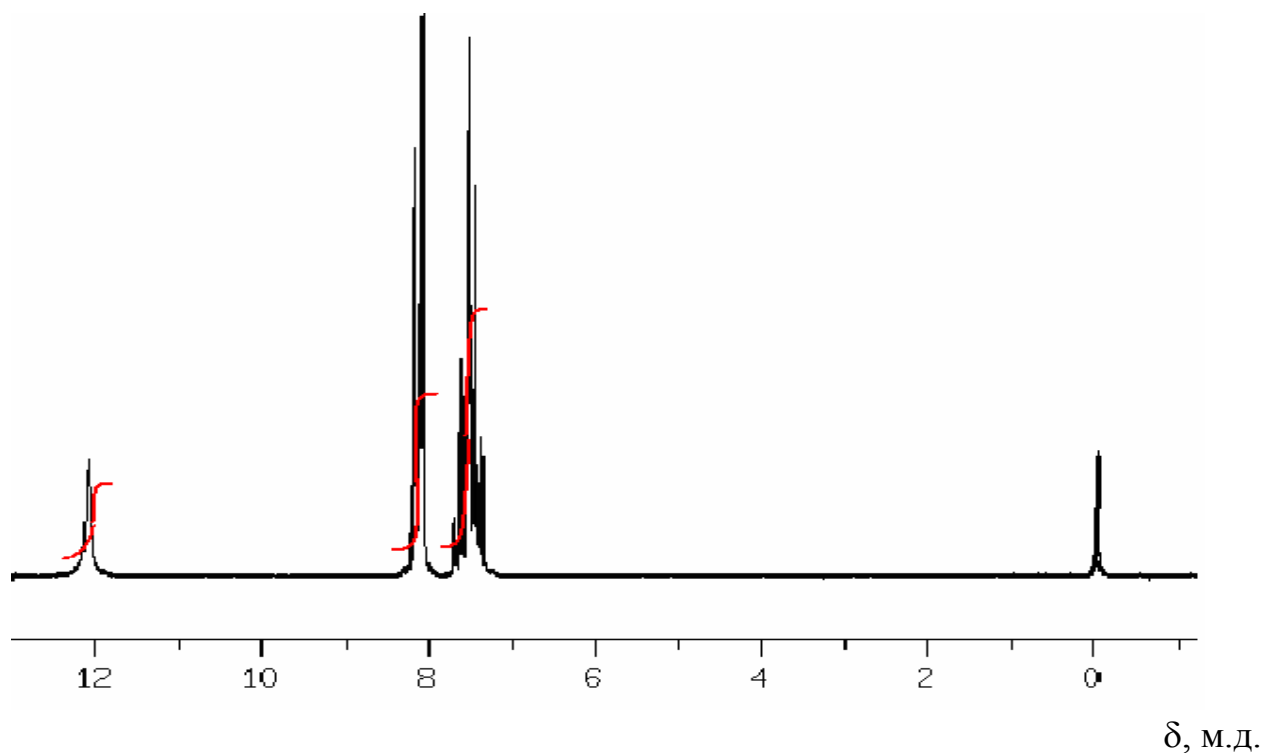
Б.



B.



Г.



Відповіді внесіть у таблицю:

Пробірка	№1	№2	№3	№4	№5
Назва і формула речовини					
ЯМР ^1H спектр (А-Г)					

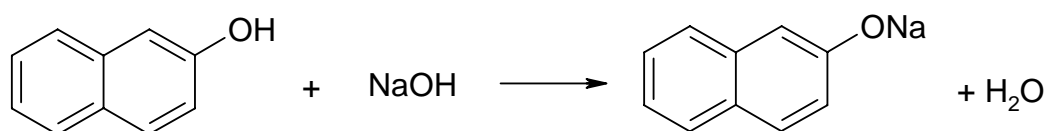
Запропонуйте алгоритм розпізнавання, впишіть порядок дій, що збираєтесь провести або провели, обґрунтовуючи кожний крок.

Напишіть рівняння реакцій, що доводять хімічні властивості наданих сполук або інші спостереження, що дозволяють зробити висновок про вміст пробірки.

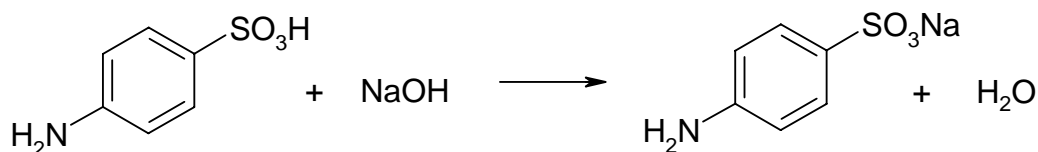
Відповіді

Завдання 2. Напишіть рівняння реакцій, що відбувалися при приготуванні розчинів №1 та №2:

№1



№2



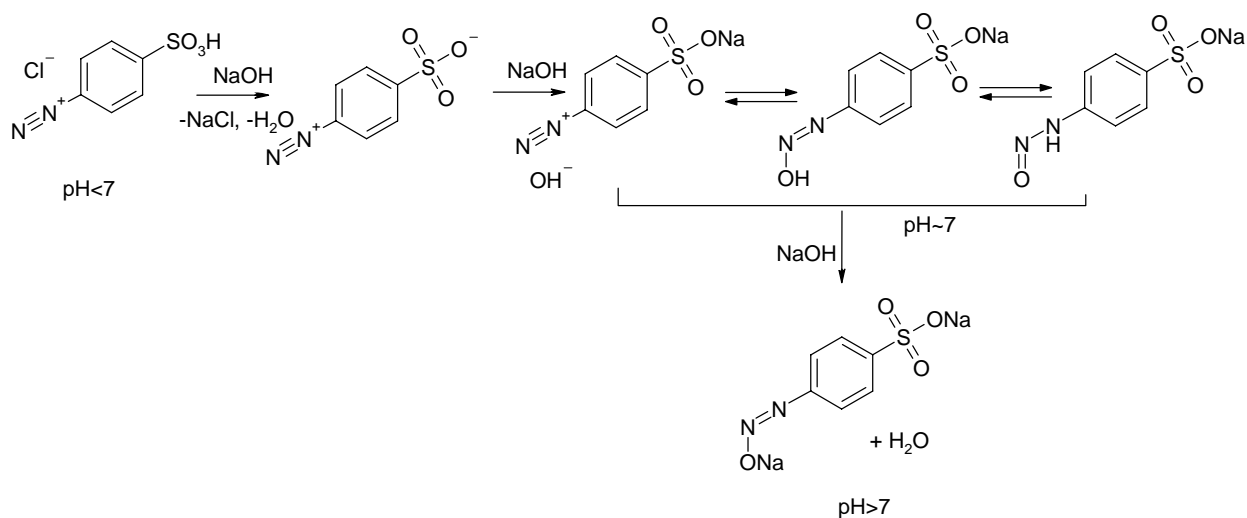
У стакані №2 при додаванні нітриту натрію і соляної кислоти відбувається діазотування. Напишіть рівняння цієї реакції.

3. Запропонуйте механізм проведеної реакції азосполучення.

Електрофіль активований арен сігма-комплекс азобарвник (діазоскладова) (азоскладова)

Механізм реакції – електрофільне заміщення в ароматичному ядрі.

4. Які перетворення відбуватимуться з *p*-діазонійбензенсульфонатом, якщо до розчину додати надлишок лугу? Напишіть схему реакції.

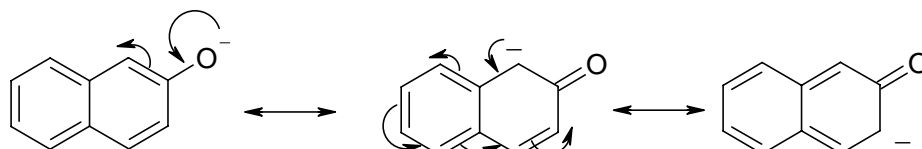


3. а) В якому середовищі (кислому, лужному або нейтральному) проходила проведена реакція азосполучення?

В слабо-лужному

б) Чому саме в цьому середовищі проводять азосполучення з бета-нафтолом?

тому що в слабо-лужному розчині ароматичне кільце бета-нафтолу активується для атаки електрофілом за рахунок +I та особливо +M ефекту замісника $-O^-$

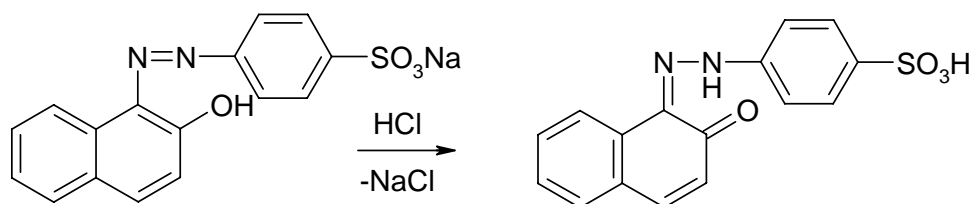


в) З якою метою продукт на фільтрі послідовно промивають водою та ацетоном?

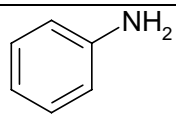
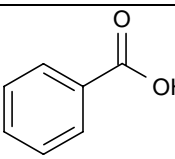
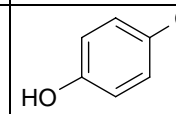
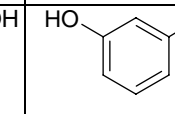
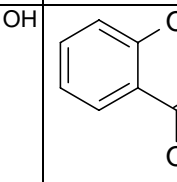
Водою промивають, щоб відокремити осад від маточного розчину, що може містити домішки непрореагованих речовин або побічних продуктів. Ацетоном промивають щоб усунути залишки води та прискорити сушіння продукту

5. Чи буде змінюватись колір бета-нафтолоранжу при додаванні надлишку HCl? Якщо так, напишіть рівняння відповідної реакції.

При додаванні надлишку кислоти колір бета-нафтолоранжу буде змінюватись на червоний внаслідок утворення іншого хромофору о-хіноїдної структури:



Якісне розпізнавання органічних речовин

Пробірка	№1	№2	№3	№4	№5
Назва і формула речовини	 Анілін	 Бензойна кислота	 Гідрохінон	 Резорцин	 Саліцилова кислота
ЯМР 1H спектр (А-Г)	А	Г	В	-	Б

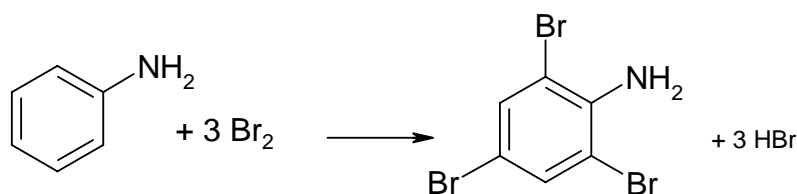
Запропонуйте алгоритм розпізнавання, впишіть порядок дій, що збираєтесь провести або провели, обґрунтовуючи кожний крок.

1. *Перевірити рН розчинів за допомогою універсального індикаторного паперу. Відкласти пробірку з лужним розчином (анілін) та дві пробірки з кислими розчинами (бензойна та саліцилова кислоти).*
2. *За допомогою бромної води підтвердити, що лужний розчин – це анілін, який при бромованні перетворюється на осад 2,4,6-триброманіліну.*
3. *Бромною водою відрізнити саліцилову кислоту від бензойної (саліцилова з бромною водою дає осад трибромофенолу, а бензойна не реагує).*
4. *Підтвердити різницю між кислотами реакцією з ферум хлоридом. Саліцилова кислота дає яскраво-фіолетове забарвлення з $FeCl_3$, а бензойна – ні.*
5. *Резорцин з гідрохіноном розрізняють реакцією з $FeCl_3$. Резорцин дає фіолетове забарвлення, а гідрохінон спочатку зеленіє внаслідок утворення хінгідрону, а потім швидко окислюється далі до жовто забарвленого п-бензохінону*

Напишіть рівняння реакцій, що доводять хімічні властивості наданих сполук або інші спостереження, що дозволяють зробити висновок про вміст пробірки.

Пробірка №1

Анілін $pH > 8$



Анілін з $FeCl_3$ помітно не реагує, лише з часом темніє, очевидно, внаслідок окиснення.

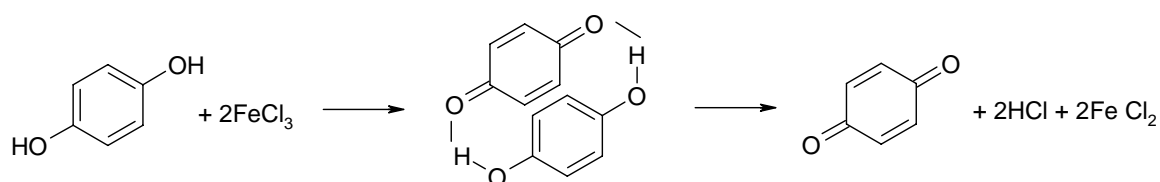
Пробірка №2

Бензойна кислота $pH=5-6$

ні з бромною водою, ні з $FeCl_3$ не взаємодіє

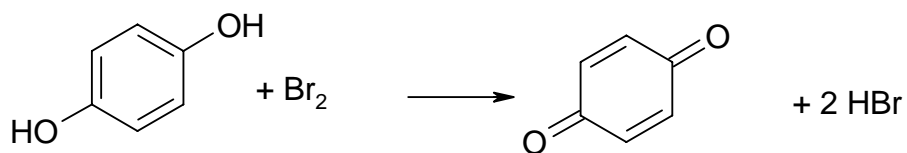
Пробірка №3

Гідрохінон $pH=6-7$



Зелений (хінгідрон)

жовтий

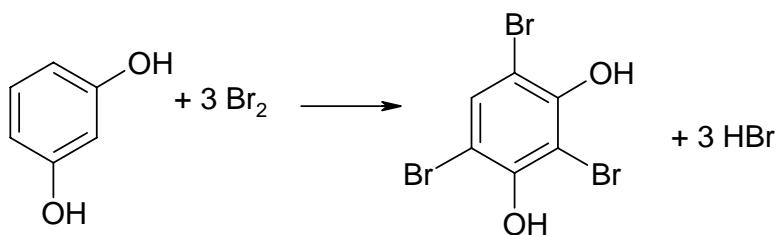


Жовтий (п-бензохінон)

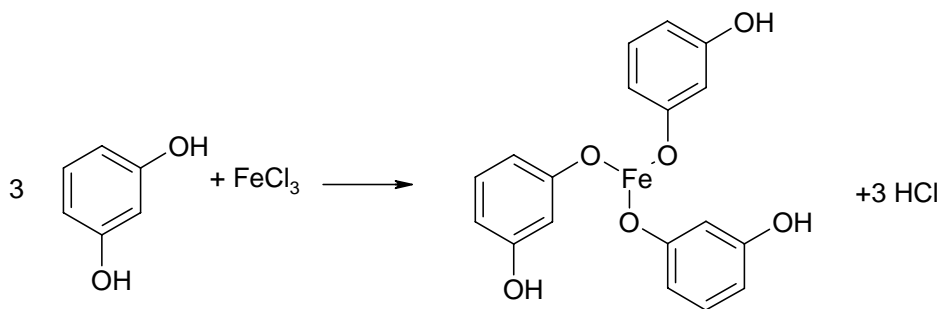
Пробірка №4

Резорцин

pH=6-7



Білий осад

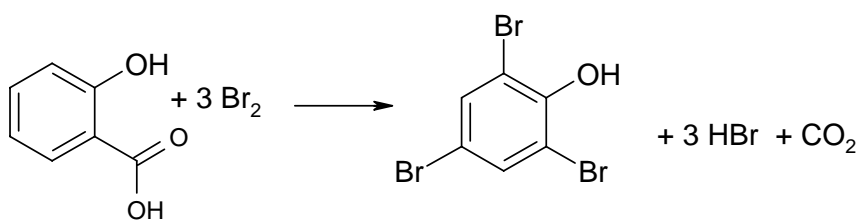


Фіолетовий

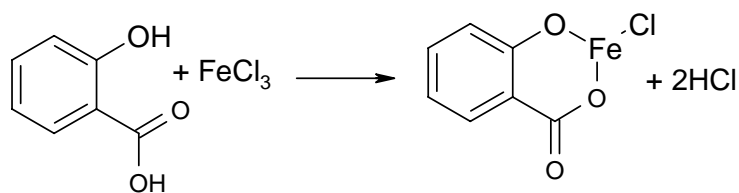
Пробірка №5

Салицилова кислота

pH=4-5



Білий осад



Яскраво-фіолетовий